# WEITERE UNTERSUCHUNGEN

UEBER

# ALPHA-AETHYLIDEN-VALEROLAKTON.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

EDUARD SPELSBERG

AUS

BOCKENHEIM.

WÜRZBURG

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0427

An dieser Stelle erlaube ich mir meinem hochverehrten Lehrer dem Herrn Prof. Dr. *Johannes Wislicenus* für die mir bei vorliegender Arbeit stets in reichstem Maasse erwiesene Unterstützung meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. *Wislicenus* unterzog ich das von demselben bereits vor längerer Zeit zuerst dargestellte und von *Fr. Runkel*[1]) im hiesigen Laboratorium weiter untersuchte Lakton der bis jetzt noch unbekannten α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure, einem eingehenderen Studium. Die wegen Mangel des kostspieligen und schwierig darzustellenden Ausgangsmaterials von *Runkel* unterbrochenen Versuche ergaben Resultate, welche ich bei Wiederholung der ersteren nur bestätigen konnte. Die Angabe, das aus dem Alphaaethylidenvalerolakton durch längeres Kochen am Rückflusskühler mit einer concentrirten Lösung überschüssigen Barythydrats erhaltene Bariumsalz scheide beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ölförmiges Lakton aus, war mit die Veranlassung zu einer Wiederaufnahme dieser interessanten Arbeit; leider konnte ich diesen vorher von *Runkel* mit nur geringer Menge von Substanz ausgeführten, auf einer flüchtigen Beobachtung beruhenden Versuch nicht bestätigen; selbst bezügliche, auf die Erlangung eines solchen Salzes hin-

[1]) Ueber Alphaaethylidenvalerolacton. Inaugural-Dissertation, Würzburg 1882.

wirkende, weiter unten näher zu beschreibende Versuche ergaben negative Resultate.

Die behufs Idendificirung der aus dem Alphaaethylidenvalerolakton durch Verseifung desselben mit starken Basen entstehenden, ihm isomeren Säure angestellten Versuche, sowie die Eigenschaften dieser vorher noch nicht bekannten, der Tetrolsäurereihe angehörenden Säure, sollen weiter unten beschrieben werden.

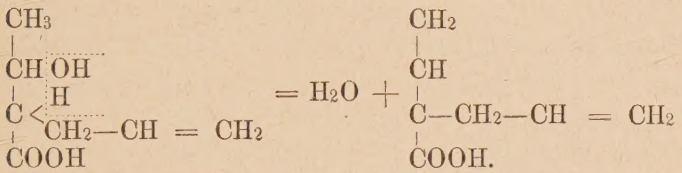
Das vorliegende Alphaaethylidenvalerolakton zeigt im Vergleich zu den bis jetzt bekannten Laktonen der Fettreihe sowohl in seiner Entstehungsweise als auch in seinem ganzen Verhalten wesentlich verschiedene Eigenschaften; während alle bis jetzt bekannten Laktone, wie *Fittig*[1]) anzunehmen geneigt ist, aus den unbeständigen γ- und δ-Oxysäuren bei der Abscheidung derselben aus ihren Salzen unter Austritt von Wasser entstehen, hat man es im vorliegenden Falle[2]) mit einer substituirten β-Oxybuttersäure zu thun, welche bei oftmaligem Destilliren unter nach und nach stattfindender Wasserabspaltung in ein der α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure zugehörendes Lakton überzugehen im Stande ist. Bekanntlich verhalten sich die gesättigten β-Oxysäuren der Fettreihe beim Erhitzen so, dass dieselben — sofern an dem Kohlenstoffatome in der β-Stellung sich noch Wasserstoff befindet — Wasser abspalten und in Säuren der Acrylsäurereihe $C_nH_{2n-1}CO_2H$ übergehen. Ist an dem mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom nicht vorhanden, kann somit die Reaktion sich nicht in normaler Weise vollenden, so erfolgt Spaltung in einen

---

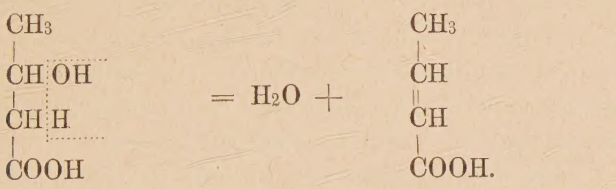
[1]) Ann. Chem. 208. 117.

[2]) Ann. Chem. 187. 45.

Aldehyd und eine Säure der Essigsäurereihe. Vorausgesetzt, dass eine ungesättigte Gruppe, welche ein Wasserstoffatom einer β-Oxysäure vertritt (unter Aufrechterhaltung der soeben angeführten zu dem Eintritt der Reaktion nothwendigen Bedingung), keinen modificirenden Einfluss auf diese, bei den gesättigen β-Oxyfettsäuren mehrfach realisirten Reaktion, ausübt, könnte in unserem Falle der Wasseraustritt nicht wohl anders als nach folgendem Schema erfolgt sein:



Eine ganz analoge Reaktion findet bei dem von *Wislicenus* entdeckten Uebergange der β-Oxybuttersäure in Crotonsäure beim Erhitzen statt.



An dieser Stelle möchte ich noch hervorheben, dass ausser der aus dem Allylacetessigester entstehenden Allyl-β-Oxybuttersäure, welche erwiesenermassen die Hydroxylpruppe, gegenüber der Carboxylgruppe in der β-Stellung enthält, nur noch eine ungesättigte Oxysäure von der Formel $C_nH_{2n-2}O_3$, in zwei Modificationen bekannt und auf ihr Verhalten beim Erhitzen resp. Destilliren untersucht ist. Nur die eine der zwei bekannten ungesättigten Oxyfettsäuren zeigt ein den gesättigten Oxyfettsäuren analoges Verhalten.

Es ist dies die im Ricinusöl als Glycerinaether vorkommende Ricinölsäure mit der Formel $C_{17}H_{32}(OH)CO_2H$ von unbekannter Constitution. Die Destillation dieser Ricinölsäure hat ergeben, dass sich dieselbe analog verhält, wie die Säuren der α-Oxyessigsäurereihe oder wie diejenigen Säuren der β-Oxyessigsäurereihe, welche an demselben Kohlenstoffatom, an dem sich die Carboxylgruppe befindet, ein Wasserstoffatom nicht mehr besitzen, sondern an dessen Stelle ein Alkyl enthalten. Bekanntlich zerfallen die α-Oxyfettsäuren und β-Oxyfettsäuren letzterer Art beim Erhitzen in einen Aldehyd $CnH_2nO$ und eine Säure von der Formel $CnH_2nO_2$, ähnlich wie die ungesättigte Ricinölsäure in Oenanthol und Undecylensäure zerfällt[1]).

Hätte die Ricinölsäure ausser der an Kohlenstoff gebundenen Hydroxylgruppe noch ein Wasserstoffatom an demselben Kohlenstoffatom gebunden und würde sich diese Gruppe H—C—OH zur Carboxylgruppe in der β-Stellung befinden, so könnte sich vielleicht, analog den gesättigten Oxyfettsäuren, eine Säure $C_{17}H_{32}O_2$ bilden, vorausgesetzt, dass diese Säure ähnlich wie ihre Homologen im Vacuum destillirbar wäre.

Bei dem bis jetzt nur in sehr geringem Maasse vorhandenen Materiale dürfen wir jedoch die intermediäre Bildung von Allylcrotonsäure bei der Destillation der α-Allyl-β-Oxybuttersäure, so wahrscheinlich uns dieselbe auch erscheint, nur als möglicherweise auftretende Reaktion muthmassen.

Die bei der Bildung des Alpha-Aethylidenvalerolaktons intermediär auftretende Allylcrotonsäure müsste

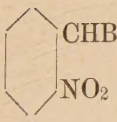
---

[1]) Aus diesem Verhalten könnte man schliessen, dass die Recinölsäure die Gruppe R-$\dot{C}$-(OH) zur Carboxylgruppe in der β-Stellung enthält (R = $CnH_2n + {}_1$).

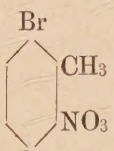
behufs Uebergang in das ihr isomere α-Aethylidenvalerolakton unbedingt eine innere Atomverschiebung erleiden, wie solche mehrfach gerade bei dieser Säurereihe beobachtet worden sind. Die Isocrotonsäure z. B. $CH_2 = CH—CH_2CO_2H$ geht theilweise bei der Destillation, vollständig bei mehrstündigem Erhitzen auf 180° in Crotonsäure $CH_3—CH = CHCO_2H$ über, ähnliche Vorgänge wurden auch noch bei der Angelicasäure, Teracrylsäure, Undecylensäure, Hypogäasäure, Erucasäure, Oelsäure etc. wahrgenommen.

Eine andere derartige Atomverschiebung, die einige Aehnlichkeit mit vorliegendem Falle zeigt, finden wir bei der Einwirkung von Brom auf Orthonitrotoluol, indem bei diesem Prozesse genau so wie in unserem Falle eine Wanderung der Sauerstoffatome zu entfernter liegenden Kohlenstoffatomen stattfindet. Es entsteht eine Verbindung von der durch die Formel $C_7H_5Br_2NO_2$ ausgedrückten Zusammensetzung.

Diese ist aber nicht:




oder




sondern

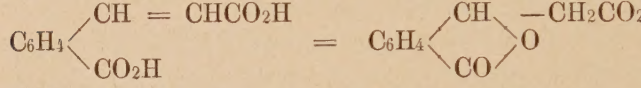
$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}CO_2H\\NH_2.\end{matrix}$

Dibrom-o-Amidobenzoesäure.

Ein Cardinalpunkt zur Aufrechterhaltung unserer Hypothese über die Bildung des Alpha-Aethylidenvalerolaktons aus α-Allyl-β-Oxybuttersäure unter intermediärer Bildung von Allylcrotonsäure bietet uns die vollkommene Analogie zweier anderer ungesättigter Säuren, welche mit der Allylcrotonsäure die doppelte Bildung

in einer ganz bestimmten Stellung zur Carboxylgruppe gemein haben, und bei welchen beiden Säuren, nämlich der Brenzterebinsäure [1]) und Zimmtcarbonsäure [2]) dieselbe Umlagerung zu einem Lakton, wie wir sie bei der Allylcrotonsäure vermuthen, stadtfindet:

Brenzterebinsäure — Isocaprolakton,



Zimmtcarbonsäure — Lakton der Zimmtcarbonsäure.

Bei diesen beiden Säuren befindet sich die doppelte Bindung, wie in der Allylcrotonsäure, vorausgesetzt, dass die von *Fittig* [3]) für die Brenzterebinsäure angenommene Formel richtig ist, der Carboxylgruppe gegenüber in der γ-δ-Stellung, und scheint dieses neben anderen und bis jetzt noch unbekannten Bedingungen, erforderlich zu sein, eine solche Atomverschiebung hervorzurufen.

Merkwürdigerweise findet nicht bei allen Säuren mit einer doppelten Bindung in der γ-δ-Stellung eine solche Atomverschiebung statt, die Allylessigsäure z. B. müsste beim Erhitzen in Valerolakton übergehen, was jedoch nicht der Fall ist; ebenfalls die Hydrosorbinsäure, deren Constitutionsformel von *Fittig* [4]), *Stahl*, *Landsberg* und *Engelhorn* als $CH_3$-CH = CH-$CH_2$-$CH_2$-CO-OH

---

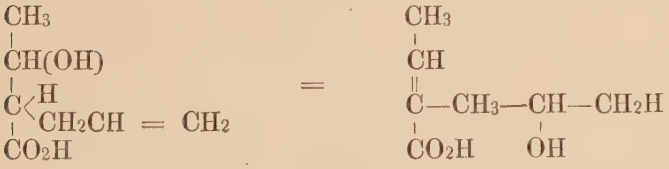
[1]) Ann. Chem. 208. 43.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 10. 2203.
[3]) Ann. Chem. 208. 119 a. f. f.
[4]) Ann. Chem. 200. 42. u. f. f. Daselbst 208. 116.

festgestellt ist, und ebenfalls die doppelte Bindung in der γ-δ-Stellung zeigt, müsste analoger Weise in Caprolakton übergehen.

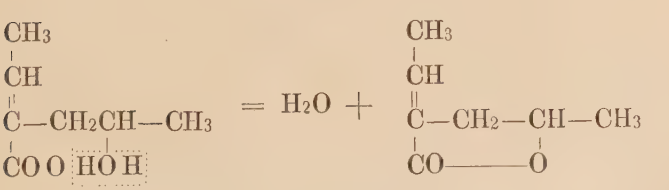
Welche Bedingungen obwalten müssen, um diese Reaktion hervorzurufen, können wir vorderhand bei der geringen Menge vorhandenen bezüglichen Materials nicht wissen und wird es weiterer Forschungen bedürfen einigermassen Aufklärung in dieses Gebiet zu bringen; für uns genügt es einstweilen den bei α-Allylcrotonsäure vermuthlich stattfindenden Prozess als einen bereits bei anderen Verbindungen aufgetretenen, bekannten, hier zu kennzeichnen.

Eine andere Deutungsweise der Entstehung eines α-Aethylidenvalerolaktons aus α-Allyl-β-Oxybuttersäure beruht auf der Annahme der Wanderung eines Wasserstoffatoms sowie der Hydroxylgruppe im Molekul und wird durch folgende Gleichung interpretirt:

I. Stadium.



II. Stadium.

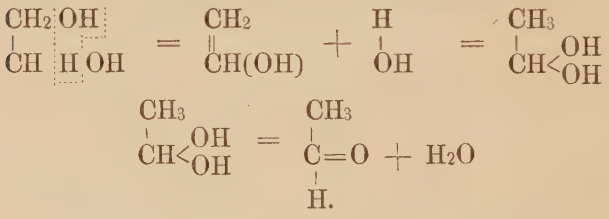


Diese Methamorphose könnten wir uns so vorstellen, dass die ursprünglich, aus der α-Allyl-β-Oxybuttersäure durch Wasserabspaltung gebildete Allyl-

crotonsäure, an der doppelten Bindung der Allylgruppe wieder Wasser anlagerte, um dasselbe nachher unter Bildung von Lakton wieder abzugeben. Derartige Abspaltungen von Wasser unter wieder sofortiger Anlagerung an anderer Stelle des Molekuls müssen wir unbedingt bei vielen Reaktionen annehmen, um uns den Mechanismus derselben erklären zu können. Zu den vielen hierhergehörigen Reaktionen gehört z. B. die Bildung von Aldehyd aus Glycol beim Erwärmen.

Aethylenglycol und diejenigen Glycole, welche die Atomgruppe

enthalten, liefern Aldehyde, und zwar erfolgen diese Umwandlungen wahrscheinlich in folgenderweise:



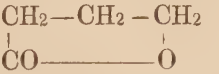

Fassen wir die theoretischen Bemerkungen in kurzen Worten zusammen, so ergibt sich folgendes:

Nach dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse, bezüglich der Lagerung der Atome im Molekule und des Verlaufes chemischer Umwandlungen, müssen wir unbedingt die intermediäre Bildung eines zweiten Körpers, im speciellen Falle Bildung von α-Allylcrotonsäure bei dem Entstehen eines α-Aethylidenvalerolactons aus α-Allyl-β-Oxybuttersäure annehmen. Als Stütze einer solchen Annahme (Bildung von Allylcrotonsäure)

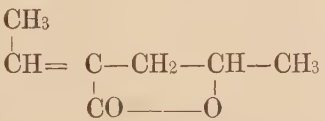
dient das allgemein durchgreifende Verhalten der β-Oxyfettsäuren beim Erhitzen, besonders aber der von *Wislicenus* entdeckte Uebergang der β-Oxybuttersäure in Crotonsäure.

Was das zweite Stadium des sehr wahrscheinlich so verlaufenden Prozesses anbelangt, nämlich die Umwandlung der Allylcrotonsäure in das ihr isomere α-Aethylidenvalerolakton durch innere Atomverschiebung, so ist eine solche Annahme nicht allein denkbar, sondern wird durch das ganz analoge Verhalten zweier Säuren von ähnlicher Constitution, nämlich der Brenzterebin- und Zimmtcarbonsäure, welche beiden ungesättigten Säuren ebenfalls eine Umlagerung in Lakton beim Erhitzen erleiden, bekräftigt.

Uebertragen wir die von *Fittig* angenommene Constitution der Laktone auf das α-Aethylidenvalerolakton, nehmen wir also mit *Fittig* den für die meisten der bis jetzt bekannten Laktone charakteristischen Laktonring



auch in vorliegender Verbindung an, so bleibt uns wohl nichts anders übrig, als die Constitution in folgender Weise festzustellen:[1])



Aus dem von *Runkel* studirten Verhalten dieses Laktons gegen Baryt kommt derselbe zu dem Schlusse, das entstandene Bariumsalz sei wirklich das gewünschte

[1]) Ueber Alpha-Aethylidenvalerolakton. Inaugural-Dissertation, Würzburg 1882.

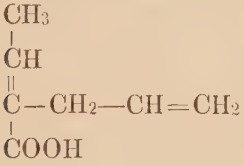
α-acthyliden-γ-oxyvaleriansaure Salz, trotzdem bei der Analyse des Salzes keine auf die vermuthete Formel $C_{11}H_{22}O_6Ba$ stimmende Zahlen gefunden wurden. Der Bariumgehalt wurde bei sämmtlichen Analysen zu hoch, der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden, unter einander stimmende Zahlen wurden ebenfalls nicht erzielt. Nur auf Grund des Verhaltens des Bariumsalzes gegen Kohlensäure und Salzsäure, wobei Lakton ausgeschieden werden sollte, vermuthet *Runkel* die Existenz eines α-aethyliden-γ-oxyvaleriansauren Salzes.

Leider hat sich letztere Annahme bei Wiederholung dieser Versuche nicht bestätigt, vielmehr konnte, wie weiter unten beschrieben werden soll, mit ziemlicher Sicherheit constatirt werden, dass von vornherein ein der Formel $C_{14}H_{18}O_4Ba$ entsprechendes Bariumsalz entsteht. *Runkel* schreitet zum Silbersalze und findet bei der Analyse Zahlen, welche zu einer Formel $C_7H_9O_2Ag$ stimmen. Er vermuthet, dass das Silbersalz beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in der Siedehitze Wasser verloren habe und in ein α-allyl-crotonsaures Silber übergegangen wäre.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, entsteht nun bei der Verseifung des α-Aethylidenvalerolaktons mit Basen direkt das Salz einer Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$. *Runkel,* welcher nur das Silbersalz $C_7H_9AgO_2$, aber nicht die demselben zu Grunde liegende freie Säure darstellte, glaubte, dieser Formel entsprechend, ein allyl-crotonsaures Silber in Händen gehabt zu haben, eine Vermuthung, die möglicherweise richtig, aber durch das Verhalten dieser freien Säure bei der Destillation sowie durch eine rationelle Betrachtung des Prozesses, welcher bei der Verseifung des Laktons zu einem Salze von obiger

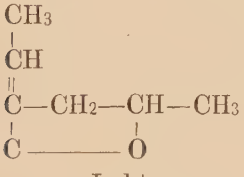
Zusammensetzung stattfindet, uns als unwahrscheinlich erscheinen dürfte.

Aus dem Verhalten dieser Säure bei der Destillation geht hervor, dass dieselbe ohne Umlagerung auch nach dreimaliger Destillation genau zwischen 215—219° siedete und sich fast quantitativ in das Natriumsalz resp. Silbersalz überführen liess, ein Verhalten, welches keineswegs auf eine Constitution, wie wir sie bei der Brenzterebin- und Zimmtcarbonsäure finden,

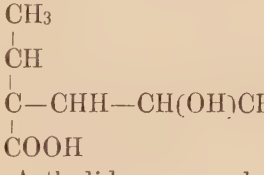


α-Allylcrotonsäure

schliessen lässt. Vielmehr haben wir Grund anzunehmen, das bei der Verseifung des Laktons durch Basen intermediär entstehende, selbst in wässriger Lösung unbeständige γ-oxysaure Salz

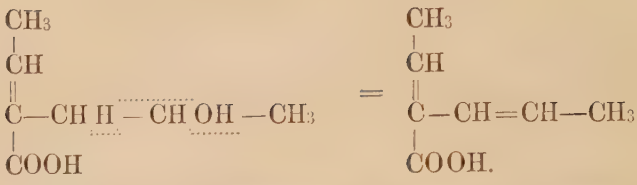


Lakton.



α-Aethyliden-γ-oxyvalerian.

spalte die Hydroxylgruppe, nicht wie vorher angenommen wurde auf Kosten eines Wasserstoffatomes der endständigen Methylgruppe (zur Carboxylgruppe in der δ-Stellung stehend), als Wasser ab, unter Bildung von α-Allylcrotonsäure, sondern ist es viel wahrscheinlicher, dass der Wasseraustritt auf Kosten eines Wasserstoffatomes der der aciden Carboxylgruppe näher stehenden Methylengruppe stattfindet, unter Bildung einer α-Propylencrotonsäure.



Meine Untersuchungen mussten nun darauf gerichtet sein, die Barium- resp. Alkalisalze, denen, wie *Runkel* vermuthet, noch die α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure zu Grunde lag, näher kennen zu lernen, sowie ein Silbersalz in der Kälte darzustellen, dem dann möglicherweise auch noch eine Säure zu Grunde lag, welche noch kein Wasser abgespalten.

Der bequemeren Orientirung halber lasse ich in folgendem eine kurze Uebersicht über die Anordnung des Materials folgen:

I. Darstellung des Ausgangsmerials.
   a) Allylacetessigester,
   b) α-Allyl-β-Oxybuttersäure,
   c) α-Aethylidenvalreolakton.
II. Salze der Propenylcrotonsäure.
III. Propenylcrotonsäureaethylester.
IV. Tetrabromid des Esters.
V. Freie Propenylcrotonsäure.

Es sei mir in Folgendem gestattet, an die Einzelheiten des Verfahrens anknüpfend, einige dabei gemachte Beobachtungen mitzutheilen.

## I. Darstellung des Ausgangsmaterials.

### a) Allylacetessigester.

Derselbe wurde nach dem von *Conrad* und *Limpach* [1]) angegebenen Verfahren erhalten, mit der einzigen Ausnahme, dass das Bromallyl mit seiner gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols versetzt, dem Natracetessigester (1 Na : 12 Alkohol) auf einmal zugegeben wurde. Die Umsetzung erfolgt unter schwacher Erwärmung fast ganz vollständig; der Prozess war vollendet, wenn man auf dem Wasserbade so lange erwärmte, bis der Alkohol in schwaches Sieden kam. Bei dem von *Limpach* angegebenen Verfahren erwärmt sich die Masse wegen der grösseren Concentration der Mischung bedeutend stärker; ausserdem aber wirkt die Wärme auch viel länger auf unzersetzten Natracetessigester ein, da ja nach jenem Verfahren das Alkylhaloid wegen der in vielen Fällen sehr heftigen Reaktion nach und nach mittelst Tropftrichter zugegeben werden darf [1]). Wenn man bedenkt, dass der Natracetessigester ein äusserst unbeständiger, schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen leicht zersetzlicher Körper ist, und wahrscheinlich doch die Zersetzlichkeit des Natracetessigesters der Einwirkungsdauer der Wärme ungefähr proportional ist, so wird man unbedingt in diesen Fällen, in welchen das Al-

[1]) Ann. Chem. 193, 154.

kylhaloid sehr heftig reagirt, dem eben beschriebenen Verfahren den Vorzug geben. Beim Fractioniren des Esters blieb fast kein Rückstand.

### b) α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

Die Reduktion des Allylacetessigesters wurde zuerst nach dem *Runkel*'schen Verfahren bewerkstelligt, nur mit dem Unterschiede, dass zur Neutralisation des entstehenden Natrons statt verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure genommen wurde. Auf diese Weise erhält man zwar ein sehr reines Präparat, doch ist die Ausbeute eine solch mangelhafte und überhaupt die ganze Operation so zeitraubend, dass es angemessen erschien, entweder auf das *Runkel*'sche Verfahren zurückzugreifen, welches zwar kein reines Präparat liefert, doch den Vortheil bietet, dass grössere Mengen Ester in Reaktion treten, oder die Reduktion auf einem anderen Wege zu bewerkstelligen. Fast ganz vollständig findet die Umwandlung in α-allyl-β-oxybuttersaures Salz statt, wenn man den Ester mit Alkohol und Wasser verdünnt, genau so wie *Runkel* angibt, denselben in ein starkwandiges, schmales, cylinderförmiges Gefäss bringt und dann einen Ueberschuss von fünfprozentigem Natriumamalgam zugibt, und zwar soviel, dass Letzteres bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Unter anfangs auftretender schwacher Wärmeentwicklung, welche zweckmässig durch Kühlung am besten mit Eis abgeschwächt wird, war die Reaktion für 210 gr Allylacetessigester nach etwa 12 Stunden beendet. Wie schon erwähnt, treten bei diesem Verfahren nur äusserst geringe Mengen unzersetzt gebliebenen Esters neben wenig Allylessigsäure auf, für obige Menge Ester

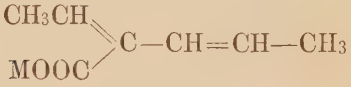
war das Umsetzungsverhältniss etwa 90%. Man verfährt am besten so, dass man die entstandene alkalische breiige Masse mit Wasser verdünnt, die wässrige Lösung von dem zum grössten Theil unzersetzt gebliebenen Amalgam trennt, durch verdünnte Schwefelsäure das freie Alkali neutralisirt und schliesslich mit Aether wiederholt ausschüttelt. Die wässrige Lösung von schwefelsaurem und α-allyl-β-oxybuttersaurem Natron dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus.

### c) α-Aethylidenvalerolakton.

Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne verdampft, der Rückstand direkt mit etwas mehr als der aequivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Oel im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Lösung, welche immer noch grössere Mengen der α-Allyl-β-Oxybuttersäure zurückhält, wurde darauf mit Aether ausgeschüttelt und zwar so lange, bis der ätherische Auszug keinen beachtenswerthen Rückstand mehr hinterliess. Die ätherischen Auszüge wurden mit dem ursprünglich abgeschiedenen Oele gemischt, filtrirt und mit einer kleinen Menge Wasser geschüttelt. Letzteres ist sehr rathsam, da diese Lösung immer Spuren von Schwefelsäure aufnimmt, welche bei Anwendung grösserer Massen von Aether stets schon bedeutend genug sind um Zersetzung des vom Aether abdestillirten Rückstands, in welchem sich die Schwefelsäure dann befindet, hervorzurufen. Bei der Destillation der Säure wurden dieselben Beobachtungen gemacht, die *Runkel* angibt, die Wasserabspaltung

erfolgt anscheinend nicht auf einmal, d. h. nicht bei der ersten Destillation, sondern bei jeder folgenden nur theilweise, bei der vierzehnten Destillation des gelben eigenthümlich riechenden Oeles schien die Ueberführung in Lakton fast vollständig zu sein, da nur geringe Mengen Soda hinreichten, um alkalische Reaktion hervorzurufen. Sonderbarerweise reagirte das mit $Na_2CO_3$ vorher behandelte Oel nach einer nochmaligen Fraktionirung wieder schwach sauer. Der Siedepunkt des Oeles scheint bei 232° zu liegen, jedoch muss man, um nur einigermassen eine gewünschte Ausbeute zu erzielen, mindestens zwischen 20° auffangen.

## II. α-Propenylcrotonsaure Salze.



Ein Theil des Laktons wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Barythydrat, Letztere in kleinem Ueberschusse angewandt, so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sich an den Wandungen des Kölbchens keine Oeltröpfchen mehr bemerkbar machten. Die erkaltete, gelb gefärbte Lösung wurde zur Entfernung allenfalls noch vorhandenen unangegriffenen Laktons mit Aether ausgeschüttelt, durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Barythydrat niedergeschlagen und die filtrirte klare Lösung auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol aufgenommen und die so gewonnene gelbe Lösung des

Bariumsalzes, zur Erzielung eines vielleicht krystallinisch zu erhaltenden Präparates, im Vacuum verdampft. Auf diese Weise erhält man eine gelbe, absolut amorphe, glasige, in Wasser leicht lösliche Masse, welche auf Reinheit keinen Anspruch machen dürfte. Durch Kohlensäure wurde das Salz nicht zerlegt, selbst beim Einleiten derselben in der Wärme nicht. Salzsäure spaltet ein gelbes Oel ab, das nach genügender Reinigung, Filtriren und Trocknen stark sauer reagirte und schon durch Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung in ein Natronsalz umgewandelt wird. Durch Umsetzung ganz concentrirter Lösungen des Bariumsalzes mit ebenfalls ziemlich concentrirter Lösung von Silbernitrat, fällt ein amorpher, sich am Licht schwärzender, in kaltem Wasser schwer löslicher weisser Niederschlag, der mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen wurde. Eine Silberbestimmung des im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrockneten, so erhaltenen Silbersalzes ergab Werthe, welche nicht allein höher als die zum erwarteten α-aethyliden-γ-oxyvaleriansauren Silber stimmenden Zahlen waren, sondern noch beträchtlich höher ausfielen, als ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_9O_2Ag$ verlangen würde.

43,03% Ag = α-aethyliden-γ-oxyvaleriansaures Silber.
46,35% Ag = α-allylcrotonsaures Silber resp. α-Propenylcrotonsaures Silber.

Gefunden 48,77% Ag. { Mittel aus mehreren Silberbestimmungen.

Die Eigenschaft des Silbersalzes, sich in warmem absoluten Alkohol von etwa 60° zu lösen, und aus dieser Lösung beim Erkalten, nach genügend langem Stehen, fast wieder vollständig auszufallen, konnte zur Reinigung des Salzes angewandt werden. Hierbei tritt

besonders beim ersten Umkrystallisiren unter Braunfärbung der Flüssigkeit starke Zersetzung ein, aus dem rothbraunen Filtrat scheidet sich eine weisse krystallinische Masse ab, welche abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet, sich am Lichte ziemlich leicht bräunt. Das Filtrat hinterlässt bei weiterem Eindampfen eine braune schmierige Masse, in welcher verhältnissmässig grosse Mengen Silber nachzuweisen sind. Zu erwähnen ist, dass diese Bräunung des Alkohols resp. die Zersetzung des Silbersalzes bei jeder folgenden Umkrystallisation abnimmt, so dass zuletzt nach der 5. Umkrystallisation nur noch schwache Gelbfärbung eintrat, welche jedoch bei längerem Kochen oder Stehen im Licht sich in intensive Braunfärbung umwandelte, unter Ausscheidung rothbrauner Flocken.

Die Silberbestimmung des einmal aus Alkohol umkrystallisirten rohen Salzes ergab 48,37% Ag.

0,1935 gr angewandtes Silbersalz ergaben beim Glühen 0,0936 gr Silber.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man Werthe, welche unter sich gleich und von denen bei einmaliger Umkrystallisation erhaltenen nicht sehr verschieden waren.

I. 48,24% Ag nach der 3. Krystallisation.

II. 48,31% „ „ „ 5. „

I. 0,2525 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1218 gr Silber.

II. 0,3813 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1842 gr Silber.

Alle auch späterhin ausgeführten Silberbestimmungen, und deren wurden zusammen eine grosse Anzahl gemacht, schwankten wahrscheinlich je nach

den Bedingungen, die bei der Darstellung des Laktons beobachtet wurden, zwischen 46,79% Ag — 50,66% Ag. Bei sehr oft wiederholtem Destilliren erhält man anscheinend Silbersalze von höherem Silbergehalte.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass dem Silbersalze, selbst wenn demselben auch gar keine Wärme zugeführt wurde, keine α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure, sondern wahrscheinlich eine Propenylcrotonsäure zu Grunde liegt, welche Annahme durch die Zersetzung des Bariumsalzes mittelst verdünnter Salzsäure nur noch bekräftigt wird.

Versuche, durch Verseifen des Laktons mit Kalilauge (2 Wasser : 1 KOH) ein Kalisalz zu gewinnen, waren insofern von Erfolg gekrönt, als hierbei reinere Produkte erzielt wurden.

Bringt man das α-Aethylidenvalerolakton mit überschüssiger Kalilauge von oben angegebener Concentration zusammen, so findet nach einiger Zeit Wärmeentwicklung statt, welche nur noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unterstützt zu werden braucht, um fast alles Lakton in das Kalisalz übergeführt zu haben. Durch KOH lässt sich dieses Lakton bedeutend leichter und auch vollständiger verseifen als mit $Ba(OH_2)$. Nachdem das überschüssige Kali durch Einleiten von Kohlensäure neutralysirt und die letzten Reste unangegriffenen Laktons durch Ausschütteln mit Aether entfernt sind, dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand zur Entfernung des kohlensauren Kalis mit absolutem Alkohol aus. Wird diese alkoholische Lösung verdampft, so hinterbleibt eine gelbe schmierige Masse, welche mit Aether, dann mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen, eine fast schneeweisse Masse entstehen

lässt. Analysen ergaben Zahlen, welche annähernd auf propenylcrotonsaures Kali stimmten.

I. 0,2091 gr Kalisalz ergaben 0,1127 $K_2SO_4$.

II. 0,3149 Kalisalz ergaben 0,1698 $K_2SO_4$.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Gefunden: | 24,15% K. | 24,16% K. |
| Theorie | 23,78% K. | |
| resp. | 21,42% K. | |

Wie schon erwähnt, ist das Kalisalz von weisser Farbe, sehr hygroskopisch und kann nach längerem Stehen im Vacuum von krystallinischer Struktur erhalten werden.

Das abweichende Verhalten dieses Laktons beim Behandeln mit Basen, nicht in eine entsprechende Oxysäure überzugehen, konnte möglicherweise durch die zugeführte Wärme, welche im speciellen Falle wasserabspaltend wirken könnte, bedingt sein, und war zu erwarten, dass bei gänzlicher Abwesenheit von Wärme, sowie bei Anwendung ganz reiner Materialien in molekularen Mengen zusammengebracht, vielleicht das gewünschte Salz erhalten würde.

Eine 33,1%ige chemisch reine Natronlösung (aus metallischem Natrium), 10,5 gr, wurden nach und nach unter fortwährendem Umschütteln in 11 gr Lakton gegossen, so dass nur wenig merkliche Erwärmung stattfinden konnte. (Die Temperatur stieg bis etwa 47°).

Nach etwa 24stündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und mit wenig chemisch reinem, doppelt kohlensaurem Natron das eventuell noch vorhandene freie Natron neutralisirt. Die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft, den trockenen Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung wieder im Vacuum

verdampft, mit Aether und schliesslich mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen, erhält man eine feste weisse Masse, welche dieselben Eigenschaften, wie das Kalisalz besitzt. Durch Umsetzung concentrirter Lösungen des so dargestellten Natronsalzes mit Silbernitrat erhielt man ein Silbersalz mit 47,92% Ag, welches einmal aus lauwarmem Alkohol umkrystallisirt, einen Silbergehalt von 47,51% Ag zeigte.

0,1709 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,0819 gr Silber.

0,2109 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1002 gr Silber.

Das mir übrig gebliebene so dargestellte reine Natronsalz wurde im Vacuum genau bis zu constantem Gewichte getrocknet und mit einem Theile eine Natronbestimmung ausgeführt.

0,2555 gr Natronsalz ergaben 0,1257 gr $Na_2SO_4$.

Gefunden 15,93% Na.

Theorie 15,54% für $C_7H_9NaO_2$

Von dem Reste wurde ein grösserer Theil abgewogen und längere Zeit, etwa 3 Stunden, einer Temperatur von 110° bis 210° ausgesetzt. Hatte man ein z-aethyliden-γ-oxyvaleriansaures Salz in Händen, so musste bei dieser Temperatur Wasser abgespalten werden und zwar eine ganz bestimmte Menge, genau 1 Molekul.

0,8975 gr angewandte Menge Natronsalz im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0,0003 gr Gewichtsverlust nach 3stündigem Erhitzen auf 110°.

0,0007 gr Gewichtsverlust nach 2stündigem Erhitzen auf 210°.

Bei 210° trat Bräunung des Salzes ein und fand wahrscheinlich schon geringe Zersetzung statt. Um

0,0973 hätte das Natronsalz abnehmen müssen, wenn 1 Molekul Wasser ausgetreten wäre, es nahm aber an Gewicht verhältnismässig fast gar nicht ab, und das wenige was es abnahm, konnte auch von partieller Zersetzung herrühren.

Solche Versuche wurden an dem Kalisalz und an dem Bariumsalz wiederholt und erhielt man dabei dieselben Resultate.

0,7034 gr angewandte Menge Kalisalz.

0,0002 gr Gewichtsverlust nach 2stündigem Erhitzen auf 110°.

0,0003 gr Gewichtsverlust nach 3stündigem Erhitzen auf 210°.

Um 0,0695 gr hätte das Kalisalz abnehmen müssen, wenn ein Molekul Wasser ausgetreten wäre.

0,3809 gr angewandte Menge Bariumsalz.

0,0001 gr Gewichtsverlust bei 3stündigem Erwärmen auf 110°.

0,0001 gr Gewichtsverlust bei 2stündigem Erhitzen auf 210°.

Um 0,0332 gr hätte das Bariumsalz abnehmen müssen, wenn 1 Molekul Wasser ausgetreten wäre.

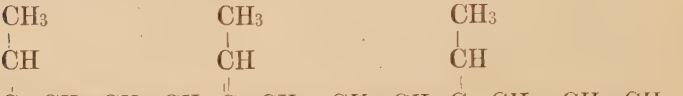
Eine Möglichkeit blieb nun noch übrig, das Vorhandensein eines α-aethyliden-γ-oxyvaleriansauren Salzes anzunehmen resp. nachzuweisen, es wäre nämlich denkbar, dass das zu erwartende Salz nur in wässriger Lösung beständig, beim Eindampfen dagegen selbst schon über Schwefelsäure im Exsiccator Wasser verlöre und in ein propenylcrotonsaures Salz überginge. Um das eventuelle Vorhandensein eines α-aethyliden-γ-oxyvaleriansauren Salzes in ursprünglicher Lösung, die den Verseifungsprozess bewerkstelligte, nachzuweisen, wurde so verfahren, dass das Lakton unter Ver-

meidung von Erwärmung mit der aequivalenten Menge KOH kurze Zeit geschüttelt, die Lösung dann mit Aether behandelt und schliesslich mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt wurde. Das nun sich abscheidende Oel musste, vorausgesetzt dass ein α-aethyliden-γ-oxyvaleriansaures Salz vorgelegen, Lakton sein, und durfte von Sodalösung wenigstens in der Kälte nicht angegriffen werden.

Die angestellten bezüglichen Versuche ergaben nicht das Vorhandensein einer γ-Oxysäure, sondern erwiesen, dass selbst schon in ursprünglicher Lösung eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O_2$ gebildet wird.

Man könnte wirklich versucht sein, anzunehmen im vorliegenden Falle überhaupt nicht mit einem Lakton, sondern mit einem demselben isomeren Körper, vielleicht mit einer Propenyl- resp. Allylcrotonsäure operirt zu haben, da alle bis jetzt bekannten, durch Verseifung der Laktone entstehenden γ-oxysauren Salze, Körper stabilerer Natur sind. Diese Annahme, soviel Berechtigung sie für den ersten Augenblick zu haben scheint, ist jedoch hier nicht zulässig, da die Eigenschaften der beiden hier in Betracht kommenden isomeren Körper absolut verschieden sind. Dass man es hier mit einem Ausnahmefall zu thun hat, beweisen der Siedepunkt der beiden Verbindungen, sowie das Verhalten gegen Brom und schliesslich noch die verschiedene Reaktion der beiden Körper Pflanzenfarbstoffen gegenüber resp. ihr Verhalten gegen Soda. Wie weiter unten beschrieben werden soll, liegt der Siedepunkt der aus dem Lakton entstehenden Säure genau zwischen 215—219°, während der des Laktons bei 232° gefunden wurde. Sehen wir

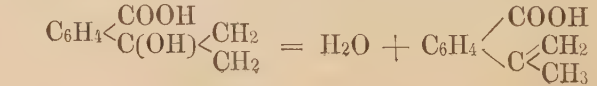
uns die Constitution der hier in Betracht kommenden isomeren Verbindungen an, so finden wir einen Moment, aus welchem wir unzweifelhaft die Verschiedenheit derselben erweisen können.



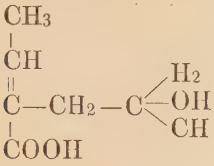
α-Propenylcrotonäure. Lakton. α-Allylcrotonsäure.

*Runkel* stellte bereits aus dem Lakton durch Einwirkung von Brom ein Bromid vom Schmelzpunkt 144° dar, welches sich als Dibromid erwies, ein Beweis dafür, dass nur eine doppelte Bindung vorhanden ist. Weiter unten soll nachgewiesen werden, dass die aus dem Lakton entstehende Säure immer 4 Bromatome addirt.

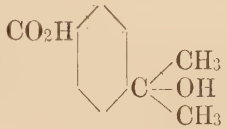
Das sonderbare Verhalten dieses Laktons, bei seiner Verseifung direkt Wasser abzuspalten, (die Existenz eines α-aethyliden-γ-oxyvaleriansauren Salzes müssen wir als intermediär auftretendes Produkt annehmen) tritt bei keinem der bis jetzt bekannten Laktone auf, jedoch kennen wir eine Oxysäure mit einer fast analogen Atomgruppirung, wie wir sie bei der α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure finden, welche sehr leicht beim Kochen mit Salzsäure schon, unter Abspaltung von Wasser, in eine der α-Allylcrotonsäure ähnlichen Verbindung überzugehen im Stande ist. Die p-Oxyisopropylbenzoesäure liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Propenylbenzoesäure.



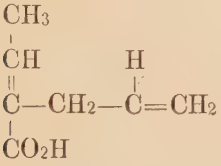
Im vorliegenden Falle haben wir eine ähnliche Atomgruppirung wie bei der α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure.

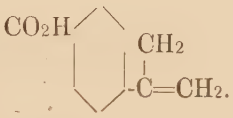


und



α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure. p-Oxyisopropylbenzoesäure.





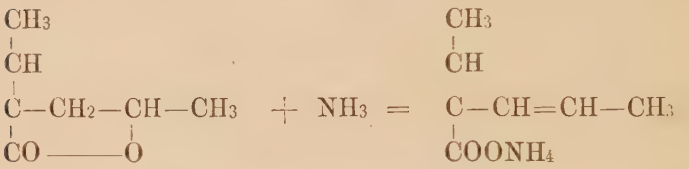
α-Allylcrotonsäure. Propenylbenzoesäure.

Eine Erklärung obigen Vorganges könnte man auch noch in einem Umstande finden, der allerdings nicht in sehr naher Beziehung zu dem obigen Falle steht, aber doch erwähnt zu werden verdient. Es gibt nämlich einige Salze organischer Säuren, welche durch verdünnte Mineralsäuren nicht wie zu erwarten in freie Säuren und Metallsalz zerlegt werden, sondern einer weitergehenden Metamorphose, einer Abspaltung von Wasser unterliegen.

Bei manchen Säuren, z. B. bei der Xeronsäure, Diphenylfumarsäure erfolgt diese Wasserabspaltung so leicht, dass sie schon beim Austreiben aus ihren Salzen in Anhydrid und Wasser zerfallen.

Nachdem diese Untersuchungen so weit abgeschlossen und mit ziemlicher Bestimmtheit angenommen werden konnte, dass die aus dem Lakton resultirende Säure eine α-Propenylcrotonsäure sei, wurde die letzte Menge des Laktons behufs Darstellung des Silbersalzes verseift und wie bekannt das Kalisalz erhalten.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (absolut wasserfrei) auf das Lakton studirt. Aus diesen Untersuchungen ging hervor, dass nicht das Amid der α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure, sondern das dem Amid isomere Ammoniumsalz der α-Propenylcrotonsäure gebildet wurde.



Bringt man α-Aethylidenvalerolakton mit überschüssigem wasserfreien alkohlischen Ammoniak zusammen und lässt die Mischung etwa 24 Stunden in der Kälte stehen, so findet nach dieser Zeit eine fast vollständige Umsetzung im Sinne obiger Gleichung statt. Beim Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure im Vacuum hinterbleibt ein in Wasser äusserst leicht löslicher Syrup von gelber Farbe, welcher ähnlich wie das Kalisalz durch Aether, in welchem er unlöslich, gereinigt werden kann.

Löst man diesen Syrup in wenig absolutem Alkohol, so fällt bei gewöhnlicher Temperatur durch Zusatz von absolutem Aether eine zähe Flüssigkeit, nimmt man jedoch die Fällung in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz vor, so entstehen weisse Kryställchen, die jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder schmelzen und welche sehr wahrscheinlich kein Amid, sondern ein Ammoniumsalz einer Säure sein müssen, da die wässrige Lösung derselben auf Zusatz von Salzsäure sofort freie Propenylcrotonsäure entstehen lässt, sowie mit Silbernitrat eine Fällung von propenylcrotonsaurem

Silber lieferte. Mit Alkalien findet Ammoniakentwicklung statt.

Eine vollständige Analyse dieses Körpers wurde nicht gemacht, da die Zusammensetzung des Amids dieselbe ist, wie die des Ammoniumsalzes. Eine Stickstoffbestimmung ergab annähernd stimmende Zahlen zu der Formel $C_7H_{13}O_2N$.

Eine concentrirte wässrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit der aequivalenten Menge Silbernitrat in Lösung zusammengebracht, auf der Wasserluftpumpe der entstandene weisse Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, schliesslich aus Wasser umkrystallisirt, wobei besonders bei einer nochmaligen Krystallisation sehr gut ausgebildete Nadeln erhalten wurden. Das im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknete Salz ergab zu viel Silber und war desshalb anzunehmen, da der Silbergehalt nur wenig höher als der der Formel $C_7H_9O_2Ag$ entsprechende Silbergehalt war, die Kohlenwasserstoffbestimmung ebenfalls ungefähr stimmte, dass man es mit einem Gemische von zwei Salzen, welche die Eigenschaft besitzen zusammen zu krystallisiren, zu thun hätte. Durch fraktionirte Krystallisation war das Gemisch nicht zu trennen und musste daher versucht werden, die freien Säuren vielleicht trennen zu können. Bei der Zerlegung des Silbersalzes mit verdünnter Salzsäure in der Kälte wurde die Beobachtung gemacht, dass zwei verschiedene Körper bei diesem Prozesse entstehen, und zwar ein neutraler, von Sodalösung nicht angreifbarer und eine Säure, letztere in vorwiegender Menge. Aus der Säure wurde das Natronsalz und schliesslich das Silbersalz erhalten, und fand man nun Zahlen, welche genau zu einem propenylcrotonsauren Silber stimmten.

I. 0,2649 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1227 gr Silber.

II. 0,2189 gr Silbersalz ergaben beim Glühen 0,1010 gr Silber.

I. 46,32% Ag. Theorie 46,35% Ag.
II. 46,14% Ag.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des reinen Silbersalzes wurde nicht ausgeführt, dagegen wurde das dem reinen Salze zu Grunde gelegene reine Natronsalz analysirt:

0,3095 gr Natronsalz lieferten:
0,5940 gr Kohlensäure
0,1691 gr Wasser
0,1100 gr kohlensaures Natron.

| Gefunden | Berechnet für $C_7H_9O_2Na$ |
|---|---|
| 15,41% Na | 15,54% Na |
| 56,35% C | 56,76% C |
| 6,07% H | 6,08% H |
| | 21,62% O |

Der aus dem Gemisch der beiden Silbersalze erhaltene, durch Sodalösung nicht angreifbare Körper wurde mit Aether ausgeschüttelt; die dabei erhaltene Menge erwies sich jedoch als so gering, dass nur eine Analyse ausgeführt werden konnte. Die daraus abgeleitete Formel $C_7H_{12}O$ ist daher sehr unsicher.

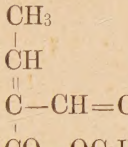
0,0598 gr angewandte Substanz lieferten
0,1650 gr Kohlensäure
0,0565 gr Wasser.

| Gefunden | Die Formel $C_7H_{12}O$ verlangt |
|---|---|
| C = 75,25% | C = 75,0% |
| H = 10,50% | H = 10,7% |
| | O = 14,3% |

Dieses neutrale wasserhelle Oel wird von viel Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch kohlen-

saures Kali wieder abgeschieden. Mit Wasserdämpfen geht es leicht über.

### III. α-Propenylcrotonsäureaethylester



Zur Darstellung dieses Körpers wurde bis zu constantem Gewicht getrocknetes α-propenylcrotonsaures Silber mit der berechneten Menge Jodaethyl am Rückflusskühler längere Zeit sich selbst überlassen, die Reaktion findet schon ohne weitere Wärmezufuhr statt, es wurde Aethyläther zugegeben und dann auf dem Wasserbade kurze Zeit schwach erwärmt. Der resultirende Ester bildet ein farbloses Oel von nicht unangenehmen Geruch. Bei 15° wird der Ester noch nicht fest. Der Siedepunkt liegt zwischen 193—195°.

Zwei Analysen ergaben Zahlen, welche sehr gut zur Formel $C_9H_{14}O_2$ Propenylcrotonsäureaethylester stimmten.

I. 0,1813 gr angewandte Substanz lieferten
0,1527 gr Wasser
0,4647 gr Kohlensäure.

II. 0,1275 gr angewandte Substanz lieferten
0,3271 gr Kohlensäure
0,1080 gr Wasser.

I. 69,90% C. II. 69,97% C.
9,36% H. 9,41% H.

Theorie 70,13% C.
9,09% H.

Der Ester ist löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

## IV. Tetrabromid des α-Propenylcrotonsäureesters

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ Br-C-CHBr-CHBr-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array}$$

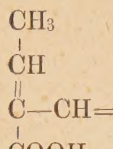
Eine Lösung von 14,774 gr Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurde aus einer Bürette in eine abgekühlte Lösung von 0,9862 gr Ester in Schwefelkohlenstoff langsam zutropfen lassen. Das Brom wird sofort von dem Ester unter Entfärbung aufgenommen und zwar waren 7,8 ccm nöthig, um eine bleibende rothe Färbung entstehen zu lassen. Beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator hinterbleibt ein rothbraunes Oel, welches mit Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung durch Wasser wieder gefällt wurde; auf diese Weise erhält man wiederum einen ölförmigen Körper, welcher selbst nach zweimaliger Wiederholung der Fällung durch Wasser, Umlösen in Aether u. s. w., nicht in den festen Aggregatszustand übergeführt werden konnte.

Eine Brombestimmung ergab Werthe, welche nur zu einem Tetrabromid passen.
0,1738 gr angewandte Substanz ergaben 0,2790 gr AgBr.

| | Theorie. | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_9H_{14}O_2Br_4$ | 67,51% Br. | 68,31% Br. |

Zu dem gleichen Ergebnisse führte die Synthese der Verbindung. Die 7,8 ccm Bromlösung enthielten 2,262 gr Brom, wogegen die Gleichung $C_9H_{14}O_2 = 4\,Br$ auf 0,9862 gr des Esters 2,049 gr bis zur genauen Sättigung verlangen würden.

## V. α-Propenylcrotonsäure.



Die aus dem 46,32% Silber enthaltenden Silbersalze durch verdünnte Salzsäure abgeschiedene freie Säure ist von fast wasserheller Farbe und angenehmen Geruche, zwei Analysen des bei 215—219° siedenden Oeles ergaben Zahlen, welche sehr gut auf α-Propenylcrotonsäure stimmten.

I. 0,2935 gr Säure ergaben:
0,2162 gr Wasser
0,7130 gr Kohlensäure.

II. 0,2624 gr Säure ergaben:
0,1947 gr Wasser
0,6378 gr Kohlensäure.

| I. | II. |
|---|---|
| 66,25% C. | 66,29% C. |
| 8,18% H. | 8,25% H. |

Berechnet für $C_7H_{10}O_2$
66,67% C.
7,94% H.

Die ganze Menge der Säure ging nach 3maliger Destillation immer genau bei demselben Siedepunkt 215—219° über, ebenfalls konnte diese 3 mal destillirte Säure fast quantitativ in das Natronsalz resp. Silbersalz umgewandelt werden, ein Beweis dafür, dass eine Umlagerung dieser Säure, wie wir sie bei der α-Allylcrotonsäure anzunehmen gezwungen sind, nicht stattfindet.

Aus diesem Verhalten der vorbeschriebenen Säure können wir, wenn auch nicht mit evidenter Sicherheit schliessen, dass derselben sehr wahrscheinlich nicht die Constitution einer α-Allylcrotonsäure, sondern einer α-Propenylcrotonsäure zukommen muss, und zwar um so mehr, als in den meisten Fällen ähnlicher Art sich die Wasserabspaltung im Sinne des im Anfange aufgestellten Schemas vollzieht.

Wollten wir überhaupt der aus dem α-Aethylidenvalerolakton durch Verseifung entstehenden Säure die Constitution einer Allylcrotonsäure zuschreiben, so wäre unsere im Anfange gemachte Hypothese über die Bildung des Laktons aus α-Allyl-β-Oxybuttersäure, welche so sehr viel Wahrscheinlichkeit für sie hat, hinfällig.

---

Trotz des abweichenden Verhaltens des vorliegenden Laktons, Basen gegenüber, muss es uns doch als unzweifelhaft erscheinen, wirklich ein wahres Lakton, und nicht etwa ein Glied einer den Laktonen sich ähnlich verhaltenden Körpergruppe vor uns zu haben; dafür sprechen die ausgesprochenen Laktoneigenschaften, sowie das von *Runkel* studierte Verhalten dieses Körpers gegen Salpetersäure. Die durch Verseifung aus dem Alpha-Aethylidenvalerolakton eigentlich zu erwartende α-Aethyliden-γ-Oxyvaleriansäure scheidet sofort Wasser ab unter Bildung einer substituirten Crotonsäure, sehr wahrscheinlich einer α-Propenylcrotonsäure; diese Wasserabspaltung muss uns allerdings sehr auffallend erscheinen, da die bis jetzt bekannten, aus den Laktonen entstehenden Salze der γ-Oxysäuren, Körper stabilerer Natur sind.